

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-233238

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平9-338371

(22) 出願日 平成9年(1997)12月9日

(31) 優先権主張番号 特願平8-336161

(32) 優先日 平8(1996)12月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 小野 好之

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 廣瀬 英一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法

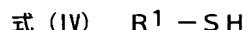
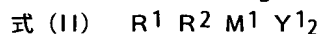
(57) 【要約】

【課題】 効率よく太陽光を吸収しエネルギー変換を行うことができ、光電変換効率、安定性、耐久性に優れ、製造が容易な光半導体電極の提供。

【解決手段】 半導体基材と、該半導体基材の表面に吸着された、下記式 (I) $R^1 M^1 Y^1_3$ 、式 (II) $R^1 R^2 M^1 Y^1_2$ 、式 (III) $R^1 R^2 R^3 M^1 Y^1$ 及び式 (IV) $R^1 -SH$ で表される化合物から選択される少なくとも一種による化学吸着膜と、該化学吸着膜の表面に吸着された、ハロゲン原子と反応可能な官能基を有する色素とを有してなることを特徴とする光半導体電極である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体材料と、該半導体材料の表面に形成された、下記式(I)、式(II)、式(III)及び式(IV)で表される化合物から選択される少なくとも一種による膜と、該膜の表面に固定された、ハロゲン原子と反応可能な官能基を有する色素とを有してなることを特徴とする光半導体電極。



ただし、これらの式中、 R^1 は、ハロゲン原子を少なくとも1つ含有する飽和又は不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は含複素環式基を表す。 R^2 及び R^3 は、 R^1 と同一の基又は飽和若しくは不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは含複素環式基を表す。 M^1 は、炭素以外の4価の元素を表す。 Y^1 は、加水分解性官能基であり、ハロゲン原子又はアルコキシ基を表す。

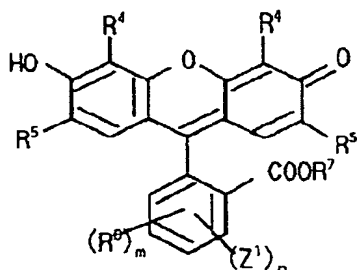
【請求項2】 ハロゲン原子と反応可能な官能基が、カルボキシル基及び第一級アミンから選択される請求項1に記載の光半導体電極。

【請求項3】 M^1 が、珪素、ゲルマニウム、錫、チタン及びジルコニウムから選択される請求項1又は2に記載の光半導体電極。

【請求項4】 色素が、下記式(V)、式(VI)、式(VII)、式(VIII)、式(IX)、式(X)、式(XI)及び式(XII)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項1から3のいずれかに記載の光半導体電極。

式(V)

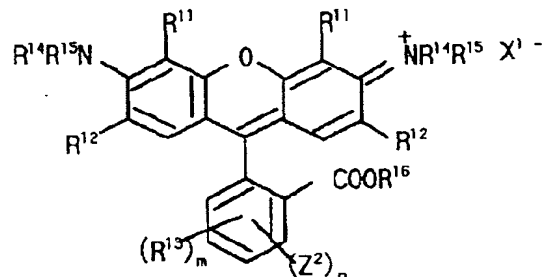
【化1】



前記式(V)において、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 m は、1、2、3又は4を表す。 R^7 は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。 Z^1 は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^8$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 n は、0、1又は2を表す。 R^8 は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

式(VI)

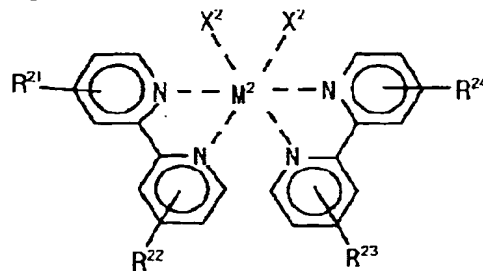
【化2】



前記式(VI)において、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 m は、1又は2を表す。 R^{14} 及び R^{15} は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 X^{1-} は、対イオンを表す。 R^{16} は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。 Z^2 は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{17}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 n は、0、1又は2を表す。 R^{17} は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。ただし、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} が総て水素原子以外の基である場合、 Z^2 は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{17}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表し、かつ n は、1又は2を表す。

式(VII)

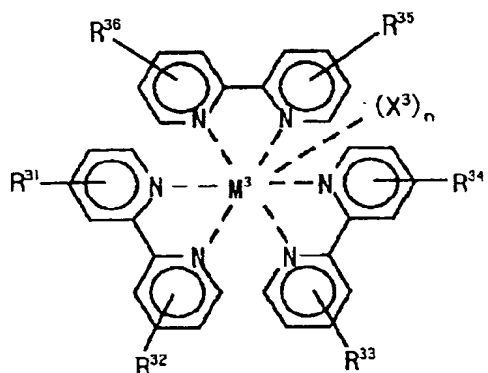
【化3】



前記式(VII)において、 M^2 は、Fe、Ru又はOsを表す。 X^2 は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-CN$ 又は $-SCN$ を表す。 R^{21} ~ R^{24} は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{25}$ 、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表す。 R^{25} は、置換されていてもよい炭素数1~4の基、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。 R^{21} ~ R^{24} の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{25}$ 又はピリジル基を表す。

式(VIII)

【化4】

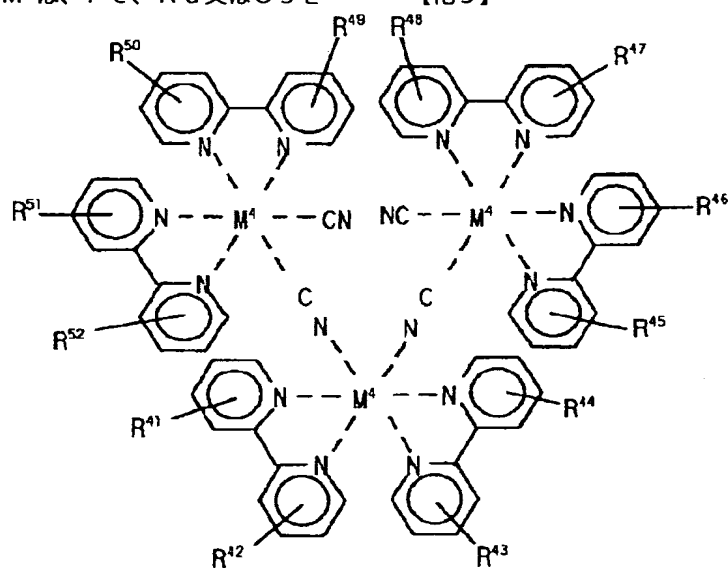


前記式(VIII)において、 M^3 は、Fe、Ru又はOsを

表す。 X^3 は、ハロゲン原子、 $-SO_4$ 、 $-ClO_4$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 又は $-SCN$ を表す。 n は、0、1又は2を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^8$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 R^{37} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{37}$ 又はピリジル基から選択される基を表す。

式(IX)

【化5】

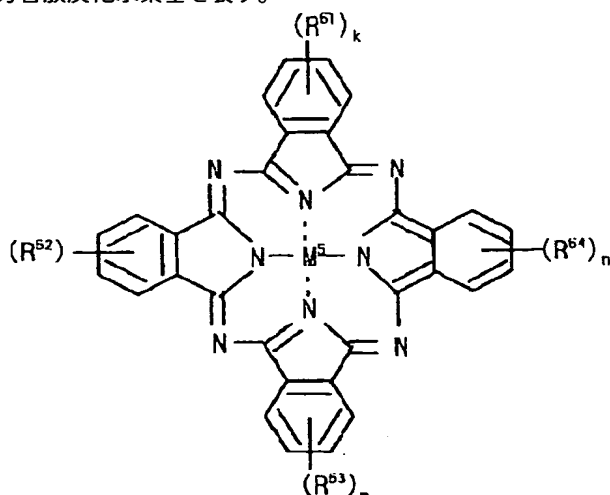


前記式(IX)において、 M^4 は、Fe、Ru又はOsを表す。 $R^{41} \sim R^{51}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{53}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 R^{53} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

$R^{41} \sim R^{51}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{53}$ 又はピリジル基から選択される基を表す。

式(X)

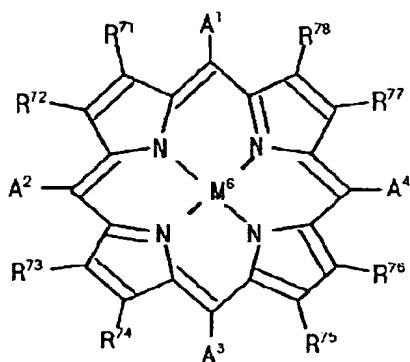
【化6】



前記式 (X) において、 M^5 は、 $(H)_2$ 、 Mg 、 Ti 、 O 、 VO 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 OH 、 $GaCl$ 、 $InOH$ 、 $InCl$ 又は SnO を表す。 $R^{61} \sim R^{64}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{65}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 $R^{61} \sim R^{64}$ の少なくとも一つは、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{65}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 R^{65} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。 k 、 l 、 m 及び n は、1又は2を表す。

式 (XI)

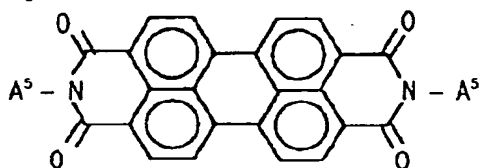
【化7】



前記式 (XI) において、 M^4 は、 $(H)_2$ 、 Mg 、 Zn 、 Ni 、 Co 、 Cu 又は Pd を表す。 $R^{71} \sim R^{78}$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよい炭素数1～4のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 $A^1 \sim A^4$ は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 $A^1 \sim A^4$ の少なくとも一つは、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{79}$ 、 $-OH$ 若しくは $-COOH$ で置換されたフェニル基又はピリジル基を表す。 R^{79} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

式 (XII)

【化8】



前記式 (XII) において、 A^5 は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で置換された脂肪族炭化水素基、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で置換された芳香族炭化水素基、又は、ピリジル基を表す。 R^{81} は、置換されてい

もよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

【請求項5】 半導体材料が、酸化チタン、酸化錫、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ及びチタン酸ストロンチウムから選択される請求項1から4のいずれかに記載の光半導体電極。

【請求項6】 半導体材料が酸化チタンである請求項1から4のいずれかに記載の光半導体電極。

【請求項7】 電解質溶液中に配置される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する手段とを有してなり、該一対の電極の内の少なくとも一方が、請求項1から6のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項8】 互いに通電可能に接続されかつ電解質溶液中に配置された一対の電極に光を照射して光電変換反応を生じさせる光電変換方法であって、該一対の電極の内の少なくとも一方が、請求項1から6のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法。

【請求項9】 光電変換反応が電気分解反応である請求項8に記載の光電変換方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法に関し、特に、光エネルギーを電気エネルギー等に交換可能な光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 化石燃料の燃焼による地球温暖化や、人口の増加に伴うエネルギー需要の増大は、人類の存亡に関わる大きな問題となっている。太陽光は言うまでもなく、太古以来現在まで、地球の環境を育み、人類を含む総ての生物のエネルギー源となってきた。最近、無限でかつ有害物質を発生しないクリーンなエネルギー源として太陽光を利用することが検討されている。光エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する装置としては、シリコンやガリウムヒ素などの無機半導体上にpn接合を形成した太陽電池がよく知られており、遠隔地用あるいは携帯用電子機器の電源などとして実用化されている。しかしながら、これらの太陽電池は、高い変換効率を得られる一方、製造に要するエネルギー及びコストが極めて高いために、エネルギー資源として用いることが難しいという問題がある。

【0003】 一方、光エネルギーを電気エネルギーに変化する別の方法として半導体と電解質溶液との界面で起きる光電気化学反応を利用した湿式太陽電池が知られている。ここで用いられる酸化チタン、酸化スズのような酸化物半導体は、前述のシリコンやガリウムヒ素などの半導体と比較して、はるかに低いエネルギー、コストで製造が可能であり、特に変換材料として期待されてい

る、安定な光半導体である酸化チタンや酸化亜鉛等では、そのバンドギャップが3 eVと広く、太陽光の約4%の紫外光しか利用できないため、高いエネルギー変換効率が望めないという問題がある。

【0004】そこで、光半導体の表面に、キサンテン系色素やシアニン色素等の有機色素、トリス(2, 2'-ビピリジル)ルテニウム(II)等の遷移金属錯体などのバンドギャップの小さい材料を自然吸着させてなる修飾電極を光電極に利用することにより、光エネルギー→電気エネルギー変換効率を向上し得る旨が報告されている(T. Osa, M. Fujihira, *ibid.*, 264, 349 (1976)、Brian O'Regan, Michael Gratzel, *Nature*, 353, 736 (1991)、特開平1-220380号公報等)。

【0005】しかし、以上のような、色素を光半導体の表面に自然吸着させてなる電極では、化学的安定性、電気化学的安定性等が不十分であり、吸着された色素が脱離し易いため、耐久性の面で不十分であるという問題があった。

【0006】以上のような従来における諸問題を解決する技術として、γ-アミノプロピルトリエトキシシランを介して色素を半導体の表面に固定化する方法が提案されている(特開昭55-124964号公報)。しかし、この方法でも半導体の表面に少量の色素しか固定化できず、電極としての機能が十分でないという問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、効率よく太陽光を吸収しエネルギー変換を行うことができ、光電変換効率、安定性、耐久性に優れ、製造が容易な光半導体電極、該光半導体電極を用いた光電変換方法、及び該光電変換方法を実施するのに好適な光電変換装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、太陽光を有効に吸収し、光エネルギーを電気エネルギー及び化学エネルギーに効率よく変換し得る光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法について鋭意研究を重ねた結果、特定の手法により色素を半導体の表面に固定してなる光半導体電極を光電極として用いると、効率よく太陽光を吸収しエネルギー変換を行うことができ、かつ、該光半導体電極は耐久性、安定性に優れることを見出した。本発明は、本発明の発明者等による上記の知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

【0009】<1> 半導体材料と、該半導体材料の表面に形成された、下記式(I)、式(II)、式(III)及

び式(IV)で表される化合物から選択される少なくとも一種による膜と、該膜の表面に固定された、ハロゲン原子と反応可能な官能基を有する色素とを有してなることを特徴とする光半導体電極である。

式(I) $R^1 M^1 Y^1_3$

式(II) $R^1 R^2 M^1 Y^1_2$

式(III) $R^1 R^2 R^3 M^1 Y^1$

式(IV) R^1-SH

ただし、これらの式中、 R^1 は、ハロゲン原子を少なくとも1つ含有する飽和又は不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は含複素環式基を表す。 R^2 及び R^3 は、 R^1 と同一の基又は飽和若しくは不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは含複素環式基を表す。 M^1 は、炭素以外の4価の元素を表す。 Y^1 は、加水分解性官能基であり、ハロゲン原子又はアルコキシ基を表す。

<2> ハロゲン原子と反応可能な官能基が、カルボキシル基及び第一級アミンから選択される前記<1>に記載の光半導体電極である。

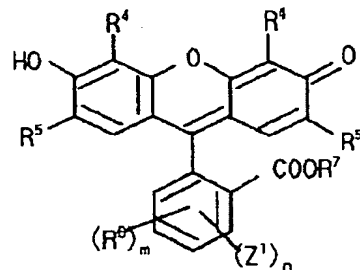
<3> M^1 が、珪素、ゲルマニウム、錫、チタン及びジルコニウムから選択される前記<1>又は<2>に記載の光半導体電極である。

<4> 色素が、下記式(V)、式(VI)、式(VII)、式(VIII)、式(IX)、式(X)、式(XI)及び式(XII)で表される化合物から選択される少なくとも一種である前記<1>から<3>のいずれかに記載の光半導体電極である。

式(V)

【0010】

【化9】

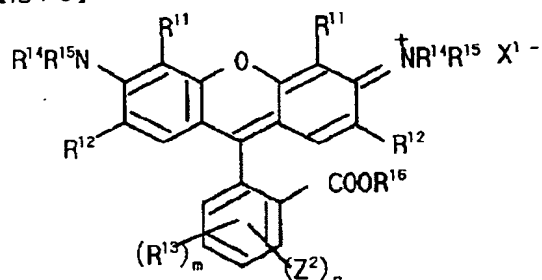


【0011】前記式(V)において、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 m は、1、2、3又は4を表す。 R^7 は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。 Z^1 は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^8$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 n は、0、1又は2を表す。 R^8 は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

式(VI)

【0012】

【化10】

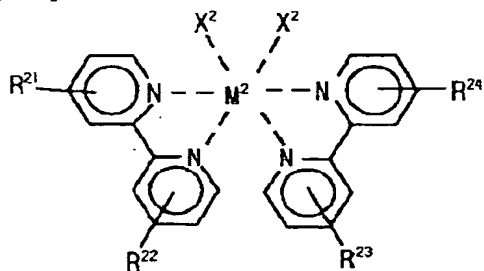


【0013】前記式(VI)において、R¹¹、R¹²及びR¹³は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-OH、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。mは、1又は2を表す。R¹⁴及びR¹⁵は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。X¹⁻は、対イオンを表す。R¹⁶は、水素原子又は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表す。Z²は、水素原子、-NH₂、-NHR¹⁷、-OH又は-COOHを表す。nは、0、1又は2を表す。R¹⁷は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表す。ただし、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶が総て水素原子以外の基である場合、Z²は、-NH₂、-NHR¹⁷、-OH又は-COOHを表し、かつnは、1又は2を表す。

式(VII)

【0014】

【化11】

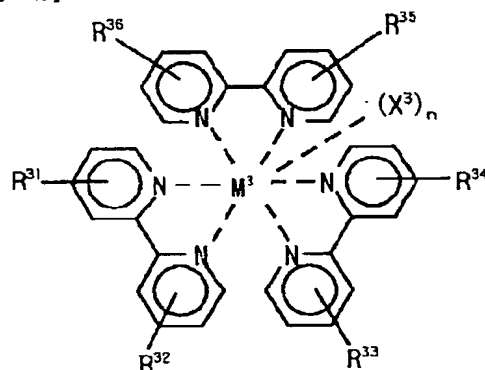
【0015】前記式(VII)において、M²は、Fe、R

u又はOsを表す。X²は、ハロゲン原子、-OH、-CN又は-SCNを表す。R²¹～R²⁴は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR²⁵、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表す。R²⁵は、置換されていてもよい炭素数1～4の基、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。R²¹～R²⁴の少なくとも一つは、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR²⁵又はピリジル基を表す。

式(VIII)

【0016】

【化12】

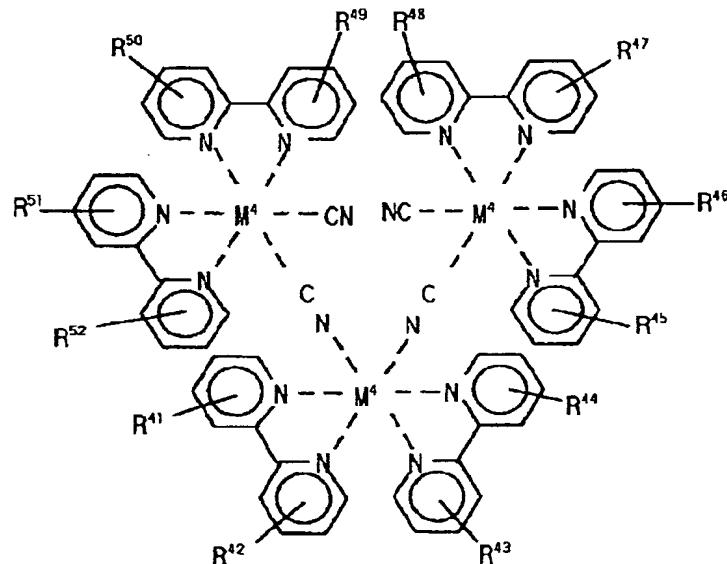


【0017】前記式(VIII)において、M³は、Fe、Ru又はOsを表す。X³は、ハロゲン原子、-SO₄、-ClO₄、-OH、-CN又は-SCNを表す。nは、0、1又は2を表す。R³¹～R³⁶は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR³⁷、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。R³⁷は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。R³¹～R³⁶の少なくとも一つは、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR³⁷又はピリジル基から選択される基を表す。

式(IX)

【0018】

【化13】



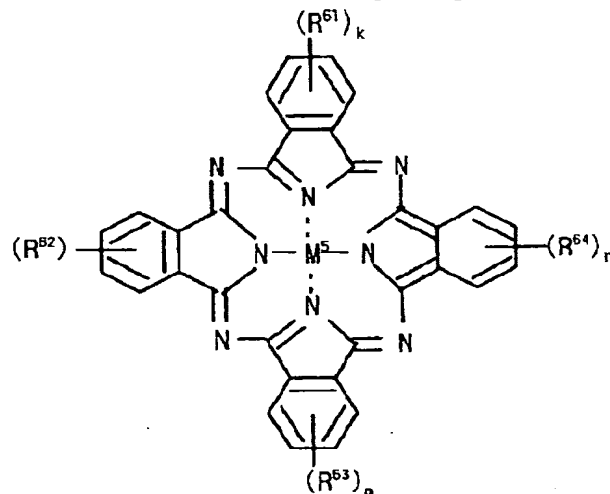
【0019】前記式 (IX) において、 M^4 は、Fe、Ru又はOsを表す。 $R^{41} \sim R^{51}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{53}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 R^{53} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水

素基を表す。 $R^{41} \sim R^{51}$ の少なくとも一つは、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{53}$ 又はピリジル基から選択される基を表す。

式 (X)

【0020】

【化14】

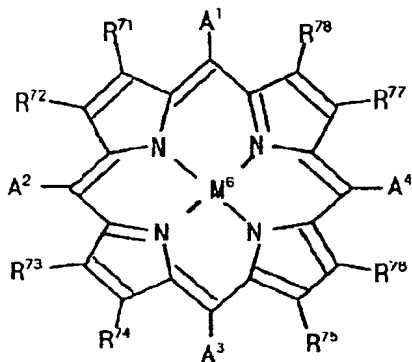


【0021】前記式 (X) において、 M^5 は、 $(\text{H})_2$ 、Mg、TiO、VO、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaOH、GaCl、InOH、InCl又はSnOを表す。 $R^{61} \sim R^{64}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{65}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 $R^{61} \sim R^{64}$ の少なくとも一つは、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{65}$ 、 $-\text{OH}$ 又は $-\text{COOH}$ を表す。 R^{65} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。 k 、 l 、 m 及び n は、1又は2を表す。

式 (XI)

【0022】

【化15】

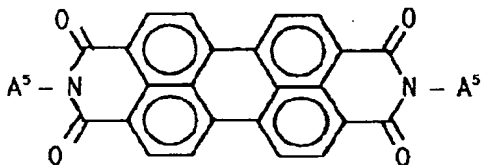


【0023】前記式 (XI) において、 M^6 は、(H)、2、Mg、Zn、Ni、Co、Cu 又は Pd を表す。 $R^{71} \sim R^{78}$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよい炭素数 1~4 のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 $A^1 \sim A^4$ は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 $A^1 \sim A^4$ の少なくとも一つは、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{79}$ 、 $-OH$ 若しくは $-COOH$ で置換されたフェニル基又はピリジル基を表す。 R^{79} は、置換されていてもよい炭素数 1~4 の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

式 (XII)

【0024】

【化 16】



【0025】前記式 (XII) において、 A^5 は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で置換された脂肪族炭化水素基、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で置換された芳香族炭化水素基、又は、ピリジル基を表す。 R^{81} は、置換されていてもよい炭素数 1~4 の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

【0026】<5> 半導体材料が、酸化チタン、酸化錫、酸化タンゲステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ及びチタン酸ストロンチウムから選択される前記<1>から<4>のいずれかに記載の光半導体電極である。

<6> 半導体材料が酸化チタンである前記<1>から<4>のいずれかに記載の光半導体電極である。

<7> 電解質溶液中に配置される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する手段とを有してなり、該一対の電極の内の少なくとも一方が、前記<1>から<6>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴

とする光電変換装置である。

<8> 互いに通電可能に接続されかつ電解質溶液中に配置された一対の電極に光を照射して光電変換反応を生じさせる光電変換方法であって、該一対の電極の内の少なくとも一方が、前記<1>から<6>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法である。

<9> 光電変換反応が電気分解反応である前記<8>に記載の光電変換方法である。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法につき詳細に説明する。

【0028】(光半導体電極) 本発明の光半導体電極は、半導体材料と、該半導体材料の表面に形成された膜と、該膜の表面に固定された色素とを有してなる。

【0029】半導体材料—

前記半導体材料の形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記半導体材料は基材として用いられる。前記基材としては、例えば、半導体材料のみからなる基材であってもよいし、ガラス等の適宜選択した材料による基材上に半導体材料による被覆膜を形成してなる基材であってもよい。前記半導体材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜、n型半導体、p型半導体等から選択できる。

【0030】n型半導体としては、例えば、酸化チタン、硫化カドミウム、チタン酸ストロンチウム、酸化タンゲステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化スズ、二硫化モリブデンなどが挙げられる。p型半導体としては、例えば、リン化ガリウム、ガリウムヒ素、リン化インジウムなどが挙げられる。これらの中でも、酸化チタン、酸化スズ、酸化タンゲステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、及びチタン酸ストロンチウムが特性、化学的安定性、製造性の点で好ましく、特に酸化チタンが好ましい。

【0031】—膜—

前記膜は、下記式 (I)、式 (II)、式 (III) 及び式 (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種による化学吸着膜 (化学吸着単分子膜又は化学吸着累積膜) である。

式 (I) $R^1 M^1 Y^1_3$

式 (II) $R^1 R^2 M^1 Y^1_2$

式 (III) $R^1 R^2 R^3 M^1 Y^1$

式 (IV) $R^1 -SH$

ただし、これらの式中、 R^1 は、ハロゲン原子を少なくとも1つ含有する飽和又は不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は含複素環式基を表す。 R^2 及び R^3 は、 R^1 と同一の基又は飽和若しくは不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは含複素環式基を表す。 M^1 は、炭素以外の4価の元素を表す。 Y

¹ は、加水分解性官能基であり、ハロゲン原子又はアルコキシ基を表す。

【0032】前記膜は、前記半導体材料に、該半導体材料との相互作用の弱い反応基であるハロゲン原子を有する前記式(I)、式(II)、式(III)及び式(IV)で表される化合物から選択される少なくとも一種を反応させて該半導体材料の表面に形成される。

【0033】前記式(I)～(IV)で表される化合物の具体例としては、p-ブromoフェニルトリクロロシラン[p-BrPhSiCl₃]、p-ブromoフェニルトリメトキシシラン[p-BrPhSi(OCH₃)₃]、o-ブromoフェニルトリクロロシラン[o-BrPhSiCl₃]、o-ブromoフェニルトリメトキシシラン[o-BrPhSi(OCH₃)₃]、m-ブromoフェニルトリクロロシラン[m-BrPhSiCl₃]、m-ブromoフェニルトリメトキシシラン[m-BrPhSi(OCH₃)₃]、(p-ブromoメチル)フェニルトリクロロシラン[p-BrCH₂PhSiCl₃]、

(p-ブromoメチル)フェニルトリメトキシシラン[p-BrCH₂PhSi(OCH₃)₃]、ブromoメチルトリクロロシラン[BrCH₂SiCl₃]、ブromoメチルトリクロロゲルマン[BrCH₂GeCl₃]、ブromoメチルトリメトキシシラン[BrCH₂Si(OCH₃)₃]、ブromoメチルトリメトキシゲルマン[BrCH₂Ge(OCH₃)₃]、ブromoメチルトリエトキシシラン[BrCH₂Si(OCH₂CH₃)₃]、ブromoメチルジメチルクロロシラン[BrCH₂Si(CH₃)₂Cl]、ブromoメチルジメチルクロロゲルマン[BrCH₂Ge(CH₃)₂Cl]、

【0034】2-ブromoエチルトリクロロシラン[CH₃CHBrSiCl₃]、2-ブromoエチルトリクロロゲルマン[CH₃CHBrGeCl₃]、1,2-ジブromoエチルトリクロロシラン[BrCH₂CHBrSiCl₃]、1,2-ジブromoエチルトリクロロゲルマン[BrCH₂CHBrGeCl₃]、3-ブromoプロピルトリクロロゲルマン[Br(CH₂)₃GeCl₃]、4-ブromoブチルジメチルクロロシラン[Br(CH₂)₃Si(CH₃)₂Cl]、3-ブromoプロピルトリクロロシラン[Br(CH₂)₃SiCl₃]、3-ブromoプロピルトリメトキシシラン[Br(CH₂)₃Si(OCH₃)₃]、3-ブromoプロピルトリエトキシシラン[Br(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃]、8-ブromoオクチルトリクロロシラン[Br(CH₂)₈SiCl₃]、8-ブromoオクチルトリメトキシシラン[Br(CH₂)₈Si(OCH₃)₃]、8-ブromoオクチルトリエトキシシラン[Br(CH₂)₈Si(OCH₂CH₃)₃]、8-ブromoオクチルジメチルクロロシラン[Br(CH₂)₈Si(CH₃)₂Cl]、11-ブromoウンデシルトリクロロシラン[Br(CH₂)₁₁SiCl₃]、11

-ブromoウンデシルトリメトキシシラン[Br(CH₂)₁₁Si(OCH₃)₃]、11-ブromoウンデシルトリエトキシシラン[Br(CH₂)₁₁Si(OCH₂CH₃)₃]、3-ブromoプロピルトリクロロゲルマン[Br(CH₂)₃GeCl₃]、ブromoメチルトリブromoゲルマン[BrCH₂GeBr₃]、

【0035】p-クロロフェニルトリクロロシラン[p-ClPhSiCl₃]、p-クロロフェニルトリメトキシシラン[p-ClPhSi(OCH₃)₃]、m-クロロフェニルトリクロロシラン[m-ClPhSiCl₃]、o-クロロフェニルトリメトキシシラン[o-ClPhSi(OCH₃)₃]、(p-クロロメチル)フェニルトリクロロシラン[p-ClCH₂PhSiCl₃]、(p-クロロメチル)フェニルトリメトキシシラン[p-ClCH₂PhSi(OCH₃)₃]、(p-クロロメチル)フェニルメチルジクロロシラン[p-ClCH₂PhSi(CH₃)Cl₂]、(p-クロロメチル)フェニルジメチルクロロシラン[p-ClCH₂PhSi(CH₃)₂Cl]、(p-クロロメチル)フェニルトリン-ブropoxyシラン[p-ClCH₂PhSi(O-n-C₃H₇)₃]、((p-クロロメチル)フェニルエチル)トリクロロシラン[p-ClCH₂Ph(CH₂)₂SiCl₃]、((p-クロロメチル)フェニルエチル)メチルジクロロシラン[p-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(CH₃)Cl₂]、

((p-クロロメチル)フェニルエチル)ジメチルクロロシラン[p-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(CH₃)₂Cl]、((p-クロロメチル)フェニルエチル)トリメトキシシラン[p-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(OCH₃)₃]、((m-クロロメチル)フェニルエチル)トリクロロシラン[m-ClCH₂Ph(CH₂)₂SiCl₃]、((m-クロロメチル)フェニルエチル)メチルジクロロシラン[m-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(CH₃)Cl₂]、((m-クロロメチル)フェニルエチル)ジメチルクロロシラン[m-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(CH₃)₂Cl]、((m-クロロメチル)フェニルエチル)トリメトキシシラン[m-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(OCH₃)₃]、((o-クロロメチル)フェニルエチル)トリクロロシラン[o-ClCH₂Ph(CH₂)₂SiCl₃]、((o-クロロメチル)フェニルエチル)メチルジクロロシラン[o-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(CH₃)Cl₂]、((o-クロロメチル)フェニルエチル)ジメチルクロロシラン[o-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(CH₃)₂Cl]、((o-クロロメチル)フェニルエチル)トリメトキシシラン[o-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(OCH₃)₃]、

【0036】クロロメチルトリクロロシラン[Cl₃CSiCl₃]、トリクロロメチルトリクロロシラン[C

$\text{I}(\text{CH}_2\text{SiCl}_3)$ 、トリクロロメチルトリクロロゲルマン $[\text{Cl}(\text{CH}_2\text{GeCl}_3)]$ 、クロロメチルトリメトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)]$ 、クロロメチルトリエトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3)]$ 、クロロメチルトリメトキシゲルマン $[\text{Cl}(\text{CH}_2\text{Ge}(\text{OCH}_3)_3)]$ 、クロロメチルジメチルククロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl})]$ 、クロロメチルメチルジクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2)]$ 、クロロメチルメチルジエトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2)]$ 、クロロメチルメチルジイソプロポキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2)]$ 、ビス(クロロメチル)ジクロロシラン $[(\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2)]$ 、ビス(クロロメチル)メチルククロロシラン $[(\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3\text{Cl})]$ 、1-クロロエチルトリクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CHCH}_3\text{SiCl}_3)]$ 、1,2-ジクロロエチルトリクロロシラン $[\text{CH}_2\text{ClCHClSiCl}_3]$ 、(ジクロロメチル)トリクロロシラン $[\text{CHCl}_2\text{SiCl}_3]$ 、(ジクロロメチル)メチルジクロロシラン $[\text{CHCl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2]$ 、(ジクロロメチル)ジメチルククロロシラン $[\text{CHCl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、2-クロロエチルトリクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3]$ 、2-クロロエチルトリエトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、2-クロロエチルメチルジクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3]$ 、2-クロロエチルメチルジメトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3]$ 、2-(クロロメチル)アリルトリクロロシラン $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_3]$ 、1-(クロロメチル)アリルトリクロロシラン $[\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})=\text{CH}_2\text{SiCl}_3]$ 、3-クロロプロピルトリクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3]$ 、3-クロロプロピルトリクロロゲルマン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{GeCl}_3]$ 、3-クロロプロピルジメチルククロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、3-クロロプロピルジメチルゲルマン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2]$ 、3-クロロプロピルフェニルジクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiPhCl}_2]$ 、3-クロロプロピルジメチルメトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)]$ 、3-クロロプロピルトリメトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、3-クロロプロピルトリエトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2]$ 、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$ 、4-クロロブチルジメチルククロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ 、8-クロロオクチルトリクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3]$ 、8-クロロオクチルトリメトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、8-クロロオクチルトリエトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、

1-(CH_3)₂、8-クロロオクチルトリクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3]$ 、8-クロロオクチルトリメトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、8-クロロオクチルトリエトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、

【0037】 p-ヨードフェニルトリクロロシラン $[\text{p-IPhSiCl}_3]$ 、p-ヨードフェニルトリメトキシシラン $[\text{p-IPhSi}(\text{OCH}_3)_3]$ 、(p-ヨードメチル)フェニルトリクロロシラン $[\text{p-ICH}_2\text{PhSiCl}_3]$ 、(p-ヨードメチル)フェニルトリメトキシシラン $[\text{p-ICH}_2\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3]$ 、ヨードメチルトリクロロシラン $[\text{ICH}_2\text{SiCl}_3]$ 、ヨードメチルトリメトキシシラン $[\text{ICH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、ヨードメチルトリエトキシシラン $[\text{ICH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、3-ヨードプロピルトリクロロシラン $[\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3]$ 、3-ヨードプロピルトリメトキシシラン $[\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、3-ヨードプロピルトリエトキシシラン $[\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、8-ヨードオクチルトリクロロシラン $[\text{I}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3]$ 、8-ヨードオクチルトリメトキシシラン $[\text{I}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、8-ヨードオクチルトリエトキシシラン $[\text{I}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、

【0038】 (3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン $[\text{CH}_2\text{OCHCH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、アセトキシエチルトリクロロシラン $[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3]$ 、アセトキシエチルトリエトキシシラン $[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、アセトキシエチルトリメトキシシラン $[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、3-ブロモプロピルチオール $[\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$ 、8-ブロモオクチルチオール $[\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{SH}]$ 、8-ブロモウンデシルチオール $[\text{Br}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}]$ 、p-ブロモフェニルチオール $[\text{p-BrPhSH}]$ 、o-ブロモフェニルチオール $[\text{o-BrPhSH}]$ 、m-ブロモフェニルチオール $[\text{m-BrPhSH}]$ 、(p-ブロモメチル)フェニルチオール $[\text{p-BrCH}_2\text{PhSH}]$ 、3-クロロプロピルチオール $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$ 、8-クロロオクチルチオール $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{SH}]$ 、p-クロロフェニルチオール $[\text{p-ClPhSH}]$ 、o-クロロフェニルチオール $[\text{o-ClPhSH}]$ 、m-クロロフェニルチオール $[\text{m-ClPhSH}]$ 、(p-クロロメチル)フェニルチオール $[\text{p-ClCH}_2\text{PhSH}]$ 、3-ヨードプロピルチオール $[\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$ 、8-ヨードオクチルチオール $[\text{I}(\text{CH}_2)_8\text{SH}]$ 、p-ヨードフェニルチオール $[\text{o-IPhSiH}]$ 、m-ヨードフェニルチオール $[\text{m-IPhSH}]$ 、(p-ヨードメチル)フェニルチオール $[\text{p-ICH}_2\text{PhS}]$

H]などが挙げられる。なお、これらの式中、「Ph」はフェニル基又はフェニレン基を表す。これらの化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0039】これらの化合物の中でも、合成が容易で、種類が豊富であり、反応性が高く、結合の強度が高い等の点でシラン化合物が好ましい。なお、前記式(I)で表される化合物に該当するもの場合は3つのY¹が、前記式(II)で表される化合物に該当しかつR²がR¹と同じであるもの場合は2つのY¹とR²とが、及び、前記(III)で表される化合物に該当しかつR²及びR³がR¹と同じであるもの場合はY¹とR²とR³とが、それぞれ前記半導体基材の表面における水酸基等と反応して共有結合を形成するので、該化合物の1分子当たりの前記半導体材料との結合力がより強固である。

【0040】また、これらの化合物の中でも、前記式(II)に該当しかつR²が炭素数1~20の飽和若しくは不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは含複素環式基であるもの場合はY¹とR²とが、及び、前記(III)に該当しかつR²及びR³が炭素数1~20の飽和若しくは不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは含複素環式基であるもの場合はY¹のみが、それぞれ前記半導体材料の表面における水酸基等と反応して共有結合を形成するので、上述の化合物の1分子当たりの前記半導体材料との結合の数を少なくすることことができ、より多くの上述の化合物を前記半導体材料の表面に導入することができる。

【0041】-色素-

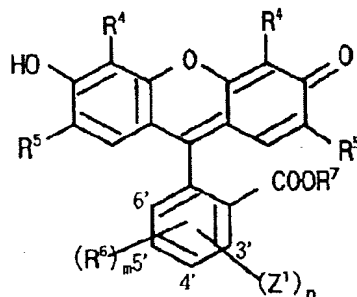
前記色素は、ハロゲン原子と反応可能な官能基を少なくとも一つ有しており、増感作用を示すものであればよく、下記式(V)、式(VI)、式(VII)、式(VIII)、式(IX)、式(X)、式(XI)及び式(XII)で表される化合

物から好適に選択される少なくとも一種である。前記色素は、前記膜の表面に固定される。

【0042】式(V)

【0043】

【化17】



【0044】前記式(V)において、R⁴、R⁵及びR⁶は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-OH、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。mは、1、2、3又は4を表す。R⁷は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。Z¹は、水素原子、-NH₂、-NHR⁸、-OH又は-COOHを表す。nは、0、1又は2を表す。R⁸は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

【0045】前記式(V)で表される化合物の具体例(V-1~31)としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。なお、化合物V-6及びV-7におけるR⁶は、3'-Cl、4'-Cl、5'-Cl及び6'-Clを意味する。

【0046】

【表1】

化合物No.	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Z ¹
V-1	H	H	H	H	H
V-2	H	Br	H	H	H
V-3	Br	NO ₂	H	H	H
V-4	Br	Br	H	H	H
V-5	I	I	H	H	H
V-6	Br	Br	3',4',5',6'-Cl ₄	H	—
V-7	I	I	3',4',5',6'-Cl ₄	H	—
V-8	H	H	H	H	4'-COOH
V-9	H	H	H	H	5'-COOH
V-10	Br	Br	H	H	4'-COOH
V-11	Br	Br	H	H	5'-COOH
V-12	I	I	H	H	4'-COOH
V-13	I	I	H	H	5'-COOH
V-14	H	H	4'-NO ₂	H	H
V-15	H	H	5'-NO ₂	H	H
V-16	Br	Br	4'-NO ₂	H	H
V-17	Br	Br	5'-NO ₂	H	H
V-18	I	I	4'-NO ₂	H	H
V-19	I	I	5'-NO ₂	H	H
V-20	H	H	H	H	4'-NH ₂

【0047】

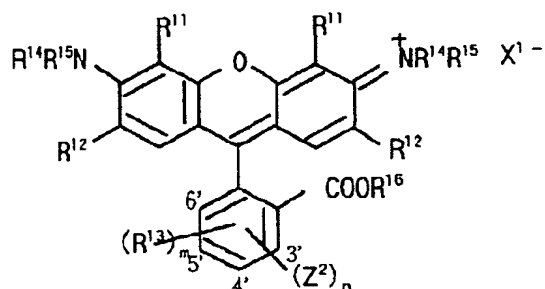
【表2】

化合物No.	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Z
V-21	H	H	H	H	5'-NH ₂
V-22	Br	Br	H	H	4'-NH ₂
V-23	Br	Br	H	H	5'-NH ₂
V-24	I	I	H	H	4'-NH ₂
V-25	I	I	H	H	5'-NH ₂
V-26	H	H	H	H	4'-OH
V-27	H	H	H	H	5'-OH
V-28	Br	Br	H	H	4'-OH
V-29	Br	Br	H	H	5'-OH
V-30	I	I	H	H	4'-OH
V-31	I	I	H	H	5'-OH

【0048】式(VI)

【0049】

【化18】



【0050】前記式 (VI) において、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 m は、1又は2を表す。 R^{14} 及び R^{15} は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化

水素基、又は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 X^{1-} は、対イオンを表す。 R^{16} は、水素原子又は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表す。 Z^2 は、水素原子、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{17}$ 、 $-\text{OH}$ 又は $-\text{COOH}$ を表す。 n は、0、1又は2を表す。 R^{17} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表す。ただし、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} が総て水素原子以外の基である場合、 Z^2 は、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{17}$ 、 $-\text{OH}$ 又は $-\text{COOH}$ を表し、かつ n は、1又は2を表す。

【0051】前記式 (VI) で表される化合物の具体例 (VI-1～12) としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0052】

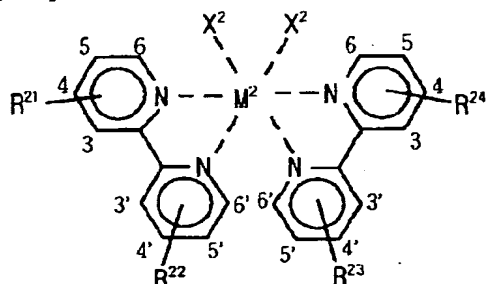
【表3】

化合物 No.	R^{11}	R^{12}	R^{13}	R^{14}	R^{15}	R^{16}	Z^2	X^{1-}
VI-1	H	H	H	H	H	H	H	Cl^-
VI-2	H	H	H	CH_3	H	H	H	ClO_4^-
VI-3	H	H	H	CH_3	CH_3	H	H	ClO_4^-
VI-4	H	H	H	C_2H_5	C_2H_5	H	H	Cl^-
VI-5	H	CH_3	H	C_2H_5	H	H	H	ClO_4^-
VI-6	H	H	H	H	H	CH_3	H	Cl^-
VI-7	H	H	H	C_2H_5	H	C_2H_5	H	Cl^-
VI-8	H	CH_3	H	C_2H_5	H	C_2H_5	H	ClO_4^-
VI-9	H	H	H	C_2H_5	C_2H_5	H	4'-COOH	Cl^-
VI-10	H	H	H	C_2H_5	C_2H_5	H	5'-COOH	Cl^-
VI-11	H	H	H	C_2H_5	C_2H_5	H	4'- NH_2	Cl^-
VI-12	H	H	H	C_2H_5	C_2H_5	H	5'- NH_2	Cl^-

【0053】式 (VII)

【0054】

【化19】



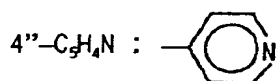
【0055】前記式 (VII) において、 M^2 は、Fe、Ru又はOsを表す。 X^2 は、ハロゲン原子、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 又は $-\text{SCN}$ を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{25}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表す。 R^{25} は、置換されていてもよい炭素数1～4の基、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$ の少なくとも一つは、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{25}$ 又はピリジル基を表す。

【0056】前記式 (VII) で表される化合物の具体例 (VII-1～13) としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0057】

【表4】

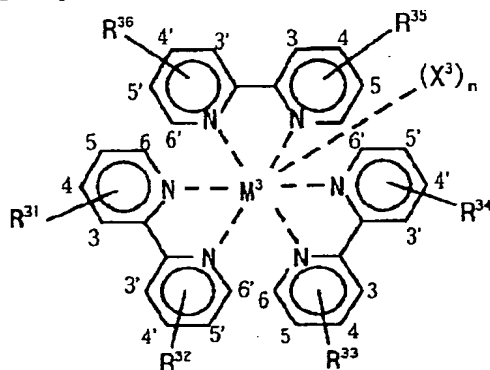
化合物 No.	R^{21}, R^{24}	R^{22}, R^{23}	M^2	X^2
VII-1	4' - COOH	4 - COOH	Fe	Cl
VII-2	4' - COOH	4 - COOH	Fe	OH
VII-3	4' - COOH	4 - COOH	Ru	Cl
VII-4	5' - COOH	5 - COOH	Ru	Br
VII-5	4' - COOH	4 - COOH	Ru	OH
VII-6	4' - COOH	4 - COOH	Ru	CN
VII-7	4' - COOH	4 - COOH	Ru	SCN
VII-8	4' - CH ₃	4 - COOH	Ru	SCN
VII-9	H	4 - (4''-C ₅ H ₄ N)	Ru	SCN
VII-10	4' - (4'-C ₅ H ₄ N)	4 - (4''-C ₅ H ₄ N)	Ru	SCN
VII-12	4' - COOH	4 - COOH	Os	Cl
VII-13	4' - COOH	4 - COOH	Os	SCN



【0058】式(VIII)

【0059】

【化20】



【0060】前記式(VIII)において、 M^3 は、Fe、R

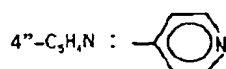
u又はOsを表す。 X^3 は、ハロゲン原子、 $-SO_4$ 、 $-ClO_4$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 又は $-SCN$ を表す。 n は、0、1又は2を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^8$ 、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 R^{37} は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{37}$ 又はピリジル基から選択される基を表す。

【0061】前記式(VIII)で表される化合物の具体例(VIII-1~11)としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0062】

【表5】

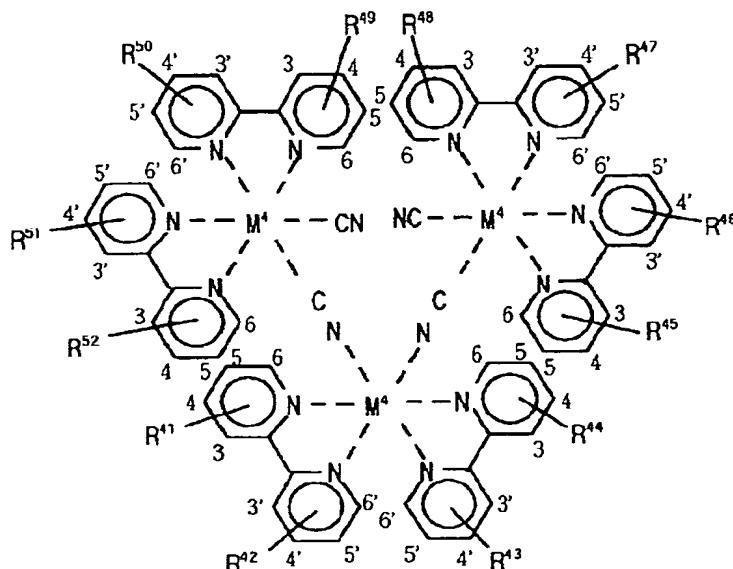
化合物 No.	R ³¹	R ³²	R ³³	R ³⁴	R ³⁵	R ³⁶	M ³	(X ³) _n
VII-1	4-COOH	4'-COOH	H	H	H	H	Fe	Cl ₂
VII-2	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	H	H	Fe	Cl ₂
VII-3	3-COOH	3'-COOH	3-COOH	3'-COOH	3-COOH	3'-COOH	Ru	Cl ₂
VII-4	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	Ru	(ClO ₄) ₂
VII-5	4-COOH	4'-COOH	H	H	H	H	Ru	Cl ₂
VII-6	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	H	H	Ru	SO ₄
VII-7	4-COOH	4'-COOH	4-CH ₃	4'-CH ₃	4-CH ₃	4'-CH ₃	Ru	Cl ₂
VII-8	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	4-CH ₃	4'-CH ₃	Ru	(ClO ₄) ₂
VII-9	4-(4''-C ₅ H ₄ N)	4-(4''-C ₅ H ₄ N)	H	H	H	H	Ru	Cl ₂
VII-10	4-COOH	4-COOH	H	H	H	H	Os	Cl ₂
VII-11	4-COOH	4-COOH	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	Os	Cl ₂



【0063】式 (IX)

【化21】

【0064】



【0065】前記式 (IX) において、M⁴は、Fe、Ru又はOsを表す。R⁴¹~R⁵¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-COOH、-OH、-NH₂、-NH₂、-NH₂、R⁵³、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。R⁵³は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。R⁴¹~R⁵¹の少なくとも一つは、-COO

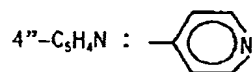
H、-OH、-NH₂、-NHR⁵³又はピリジル基から選択される基を表す。

【0066】前記式 (IX) で表される化合物の具体例 (IX-1~4) としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0067】

【表6】

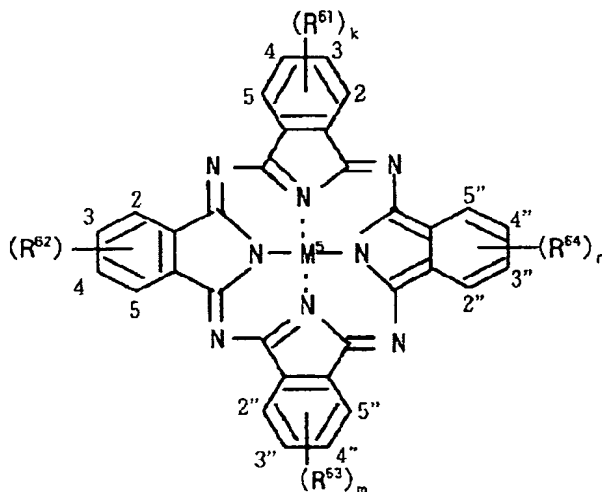
化合物 No.	R^{41}, R^{44}	R^{42}, R^{43}	$R^{45}, R^{46}, R^{49}, R^{52}$	$R^{48}, R^{47}, R^{50}, R^{51}$	M'
IX-1	4-COOH	4'-COOH	H	H	Ru
IX-2	4-COOH	4'-COOH	4-CH ₃	4'-CH ₃	Ru
IX-3	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	Ru
IX-1	4-(4''-C ₅ H ₄ N)	4'-(4''-C ₅ H ₄ N)	H	H	Ru



【0068】式(X)

【化22】

【0069】



【0070】前記式(X)において、 M^5 は、(H)、2、Mg、TiO、VO、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaOH、GaCl、InOH、InCl又はSnOを表す。 $R^{61} \sim R^{64}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{65}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 $R^{61} \sim R^{64}$ の少なくとも一つは、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{65}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 R^{65} は、置

換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。 k 、 l 、 m 及び n は、1又は2を表す。

【0071】前記式(X)で表される化合物の具体例(X-1~15)としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0072】

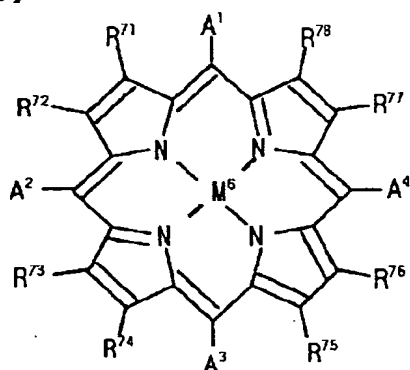
【表7】

化合物 No.	R ⁶¹	R ⁶²	R ⁶³	R ⁶⁴	M ⁵
X-1	4-NH ₂	4'-NH ₂	4''-NH ₂	4'''-NH ₂	H ₂
X-2	4-NH ₂	4'-NH ₂	4''-NH ₂	4'''-NH ₂	Fe
X-3	4-NH ₂	4'-NH ₂	4''-NH ₂	4'''-NH ₂	Co
X-4	4-NH ₂	4'-NH ₂	4''-NH ₂	4'''-NH ₂	Ni
X-5	4-NH ₂	4'-NH ₂	4''-NH ₂	4'''-NH ₂	Cu
X-6	4-NH ₂	4'-NH ₂	4''-NH ₂	4'''-NH ₂	VO
X-7	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	H ₂
X-8	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	Fe
X-9	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	Co
X-10	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	Ni
X-11	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	VO
X-12	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	TiO
X-13	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	GaOH
X-14	3,4-(COOH) ₂	3',4'-(COOH) ₂	3'',4''-(COOH) ₂	3''',4'''-(COOH) ₂	Co
X-15	3,4-(COOH) ₂	3',4'-(COOH) ₂	3'',4''-(COOH) ₂	3''',4'''-(COOH) ₂	Cu

【0073】式 (XI)

【0074】

【化23】



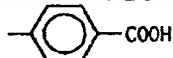
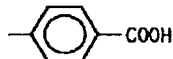
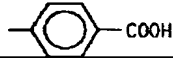
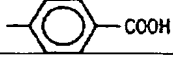


【0075】前記式 (XI) において、M⁴は、(H)₂、Mg、Zn、Ni、Co、Cu又はPdを表す。R⁷¹～

R⁷⁸は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよい炭素数1～4のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。A¹～A⁴は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。A¹～A⁴の少なくとも一つは、-NH₂、-NHR⁷⁹、-OH若しくは-COOHで置換されたフェニル基又はピリジル基を表す。R⁷⁹は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

【0076】前記式 (XI) で表される化合物の具体例 (XI-1～6) としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0077】

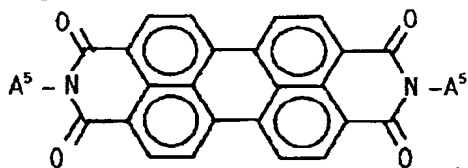
【表8】

化合物 No.	$R^{71} \sim R^{76}$	$A^1 \sim A^4$	M^4
X 1-1	H		H_2
X 1-2	H		Cu
X 1-3	H		Co
X 1-4	H		Ni
X 1-5	H		H_2
X 1-6	H		H_2

【0078】式(XII)

【0079】

【化24】



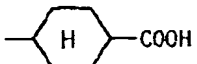
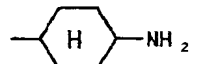
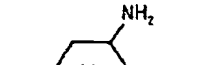
【0080】前記式(XII)において、 A^5 は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で

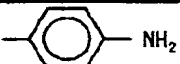
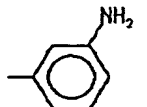

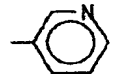
置換された脂肪族炭化水素基、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で置換された芳香族炭化水素基、又は、ピリジル基を表す。 R^{81} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

【0081】前記式(XII)で表される化合物の具体例(XII-1～19)としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0082】

【表9】

化合物No.	A ⁵
X II-1	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$
X II-2	$-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
X II-3	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
X II-4	
X II-5	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
X II-6	$-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$
X II-7	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$
X II-8	$-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$
X II-9	$-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NH}_2$
X II-10	
X II-11	
X II-12	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

化合物No.	A ⁵
X II-13	
X II-14	
X II-15	$-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$
X II-16	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$
X II-17	
X II-18	$-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-$
X II-19	

【0083】—光半導体電極の作製—

前記半導体材料の表面に、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種による膜を形成するに際しては、適宜選択した方法を採用することができ、例えば以下の液相吸着法を採用することができる。前記液相吸着法は、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種の希薄溶液中に、前記半導体材料を浸漬させ、該半導体材料の表面と、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種における Y₁ 又はチオール基とを反応させた後、該半導体材料を取り出し、洗浄し、乾燥する方法である。

【0084】なお、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種を溶解する溶媒としては、トルエン、ヘキサン、ヘキサデカン等の炭化水素系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン系溶媒、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、エタノール、1-ブタノール等のアルコール系溶媒、又はこれらの混合溶媒などが挙げられる。これらの中でも、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物と反応しないものが好ましく、具体的には炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒などが好ましく、特にトルエン、ヘキサン、ヘキサデカン等の炭化水素系溶媒が

好ましい。

【0085】前記希薄溶液中における、一般式 (I) ~ (IV) で表される化合物の濃度は、通常 1.0×10^{-4} ~ 1.0 mol/l で適宜選択されるが、 1.0×10^{-4} ~ $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ が特に好ましい。また、前記反応は、室温で行ってもよいが、反応を促進するため必要に応じて沸点以下の温度に加熱した状態で行ってもよく、適当な触媒を添加して行ってもよい。

【0086】前記液相吸着法においては、前記半導体材料の表面と、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種における Y₁ 又はチオール基との反応により、両者が化学結合し、その結果として該半導体材料の表面に化学吸着膜（化学吸着単分子膜又は化学吸着累積膜）が形成される。そして、前記洗浄により、該半導体材料に付着する、前記化学吸着膜以外の余分な分子が洗浄・除去される。

【0087】例えば、前記半導体材料として酸化チタンを用い、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種として3-ブロモプロピルトリクロロシランを用いて、前記液相吸着法により修飾電極を作製する場合、まず、半導体材料である酸化チタンを3-ブロモプロピルトリクロロシランの溶液に浸漬する。すると、図1に示す化学反応が生じ、半導体材料である酸化チタンの表面に3-ブロモプロピルトリクロロシランが化学結合し、3-ブロモプロピルトリクロロシ

ランによる前記化学吸着膜が形成される。

【0088】この際、前記化学吸着膜の形成反応が生じにくい場合には、酸、塩基等の触媒を添加したり、加熱してもよい。また、予め半導体材料である酸化チタンの表面に、熱処理、酸処理、プラズマ処理、熱水処理、オゾン処理等を施すことにより、該酸化チタンの表面に活性層を導入することも有効である。

【0089】以上のようにして形成された前記化学吸着膜と色素とを反応させ、該化学吸着膜に前記色素を結合させ、固定させるに際しては、適宜選択した方法を採用でき、例えば以下に例示するような方法を採用することができる。

【0090】第一の方法においては、まず、前記ハロゲン原子と反応可能な官能基がカルボキシル基である色素の溶液に、前記化学吸着膜が表面に形成された酸化チタンを浸漬させる。そして、該化学吸着膜と、前記色素におけるカルボキシル基とを反応させる。すると、図2に示す反応が生じ、該化学吸着膜の表面に前記色素が結合し、固定される。その結果、半導体材料である酸化チタンの表面に、前記化学吸着膜を介して前記色素が固定化される。

【0091】第二の方法においては、まず、前記ハロゲン原子と反応可能な官能基が第一級アミンである色素の溶液に、前記化学吸着膜が表面に形成された酸化チタンを浸漬させる。そして、該化学吸着膜と、前記色素におけるカルボキシル基とを反応させる。すると、図3に示す反応が生じ、該化学吸着膜の表面に前記色素が結合し、固定される。その結果、半導体材料である酸化チタンの表面に、前記化学吸着膜を介して前記色素が固定化される。

【0092】前記色素の溶液を調製する際に用いる溶媒としては、例えば、トルエン、ヘキサン、ヘキサデカン等の炭化水素系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン系溶媒、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、エタノール、1-ブタノール等のアルコール系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、又はこれらの混合溶媒などが挙げられる。これらの中でも、前記一般式(V)~(XI)で表された化合物に対し十分な溶解性を有し、かつ形成された化学吸着膜及び前記一般式(I)~(IV)で表される化合物とそれ自体反応しないものが好ましく、トルエン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド等の極性非プロトン性溶媒などが好ましい。

【0093】以上のようにして得られた半導体電極は、効率よく太陽光を吸収しエネルギー変換を行うことができ、光電変換効率、安定性、耐久性に優れ、製造が容易

であり、後述する本発明の光電変換方法及び光電変換装置に好適に用いることができる。

【0094】(光電変換装置及び光電変換方法)本発明の光電変換方法においては、互いに通電可能に接続されかつ電解質溶液中に配置された一対の電極に光を照射して光電変換反応を生じさせる。前記光電変換方法における該一対の電極の内の少なくとも一方は、前記本発明の光半導体電極であり、他の一方が対向電極である。本発明の光電変換方法は、本発明の光電変換装置を用いて好適に実施することができる。本発明の光電変換装置は、電解質溶液中に配置される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する手段とを有してなり、該一対の電極の内の少なくとも一方が前記本発明の光半導体電極であり、他の一方が対向電極である。

【0095】一対向電極—

前記本発明の光半導体電極(「修飾電極」ということがある)と対に用いる対向電極としては、酸化・還元されにくく、安定なものであればその材料、形状、構造、大きさ等につき特に制限はなく適宜選択することができ、例えば、パラジウム、黒鉛等の板材料、ITOガラス、ネサガラス等の透明電極などから選択することができる。

【0096】一対の電極を通電可能に接続する手段—前記光半導体電極(修飾電極)と前記対向電極とによる一対の電極を通電可能に接続する手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、それ自体公知のリード線、あるいは、各種金属、炭素、金属酸化物等の導電性材料からなる線材、板材、印刷膜、蒸着膜などが好適に挙げられる。

【0097】—電解質溶液—

前記電解質溶液としては、特に制限はなく適宜選択することができ、例えば、硫酸ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム等の塩類、水酸化ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ類、硫酸、塩酸などの酸類、これらの混合物の水溶液、アルコール類、プロピレンカーボネート等の非水溶媒などを使用することができる。また、本発明においては、光電流特性の安定性を図る目的で、更にヨウ化カリウムやp-ベンゾキノンなどの可逆的に酸化・還元反応を生ずる物質を前記電解質溶液中に適量添加してもよい。

【0098】—光電変換反応—

本発明の光電変換装置及び光電変換方法においては、以下のようにして光電変換反応を生じさせることができる。即ち、まず上述の一対の電極、即ち前記光半導体電極(修飾電極)と前記対向電極とを前記電解質溶液中に浸漬する。次に、前記半導体電極に対し、300~400nmの紫外域、乃至、半導体電極上に固定させた色素の吸収波長域に相当する単色光、そのいずれかの帯域を包含する多色光、又は、太陽光などの白色光乃至多色光を照射すると、光エネルギーが電気エネルギーに変換さ

れ、あるいは同時にカソード側の電極表面で水素が発生し、アノード側の電極表面で酸素が発生する。

【0099】本発明においては、上述した特別の一对の電極を用いるため、太陽光における紫外光に加えて可視光あるいは近赤外光までが効率的に光電変換反応に利用され、光エネルギーを化学エネルギー又は電気エネルギーに変換し得る。その結果、太陽光等の光の総合的な利用が可能となり、高い効率で太陽光等の光エネルギーの有効利用が可能になる。しかも、用いる前記光半導体電極（修飾電極）においては、その表面に色素が共有結合により強固に結合しており、容易に該光半導体電極（修飾電極）から脱離することがないので、該光半導体電極（修飾電極）の特性は長期間安定して維持でき、常に効率よく光電変換反応を行うことができる。

【0100】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

（実施例1）

ー酸化チタンコロイド溶液の調製ー

オルトチタン酸-テトラ-イソ-プロピル25mlを、蒸留済の脱イオン水150mlと濃硝酸1.54g（比重：1.38）との混合溶液に、激しく攪拌しながら徐々に添加した。更に、攪拌を続けながら、80℃に升温し、8時間攪拌を続けながら保持した。なお、以上の操作は総て乾燥窒素気流下で行った。こうして乳白色の安定な酸化チタンコロイド溶液を得た。更に、ロータリーエバポレーターを用いて、このコロイド溶液を30℃、30mmHgの減圧下で粘性液体40mlが残るまで濃縮した。

【0101】ー光半導体電極（修飾電極）の作製ー

前記酸化チタンコロイド溶液をITOガラス基板上に、スピンコート法でコーティングした後、500℃で1時間焼成した。ITOガラス基板上に形成された酸化チタンによる半導体膜の厚みは、約0.3μmであった。得られた半導体膜の構造をX線回折法により調べたところ、アナタースとルチルとの混合物であった。以上により、ITO/酸化チタン複合材料を得た。これを基材として用いることにした。次に、n-ヘキサデカンと四塩化炭素との混合溶媒（容量比4：1）に対して、3-ブロモプロピルトリクロロシランの含有量が10⁻³mol/lである溶液中に、前記ITO/酸化チタン複合材料を2時間浸漬させた。その後、このITO/酸化チタン複合材料を前記溶液中から取り出し、n-ヘキサデカン及びアセトンを用いて十分に洗浄し、窒素雰囲気下で30分間自然乾燥させた後、更に80℃で30分間加熱した。

【0102】以上のように処理したITO/酸化チタン複合材料の表面をX線光電子分光装置（VG社製：ESCALAB-220i）を用いて観察した。X線光電子分光法の測定結果を図4に示した。図4に示すデータに

おいては、70eV付近、180eV付近、256eV付近にBr原子の3d、3p、3sからのシグナルがそれぞれ観測され、ITO/酸化チタン複合材料の表面に形成されているチタニア膜に、3-ブロモプロピルトリクロロシランが結合していることが確認された。

【0103】さらに、3-ブロモプロピルトリクロロシランが表面に結合したITO/酸化チタン複合材料を、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V-8））のジメチルホルムアミド溶液（濃度：5×10⁻⁴mol/l）に浸漬し、24時間、90℃で反応させた。反応終了後、エタノール及びアセトンを用いて3-ブロモプロピルトリクロロシランが表面に結合したITO/酸化チタン複合材料を十分に洗浄し、窒素雰囲気下で30分間自然乾燥させた。以上のようにして実施例1の光半導体電極（修飾電極）を作製した。

【0104】得られた光半導体電極（修飾電極）は、薄いピンク色を呈しており透明であった。この光半導体電極（修飾電極）の表面をX線光電子分光法により観察した。X線光電子分光法の測定結果を図5に示した。図5に示すデータにおいては、70eV付近、180eV付近及び256eV付近のBr原子のシグナルは減少し、代わって930eV付近、874eV付近、630eV付近、620eV付近及び50eV付近に、4-カルボキシ-2', 2', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインのI原子のそれぞれ3p_{1/2}, 3p_{3/2}, 3p_{5/2}, 4dからのシグナルが観測された。

【0105】また、紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、4-カルボキシ-2', 2', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインのエタノール溶液とほぼ同じスペクトル形状であった。図6に、得られた試料の紫外可視吸収吸収スペクトルを示した。図6のデータより、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインが3-ブロモプロピルトリクロロシランからなる化学吸着膜を介して酸化チタン層上に固定化されていることが確認された。以上により、図7に示すような光半導体電極1を作製した。図7に示す光半導体電極1は、ガラス基材2上に、ITO層3、酸化チタン層4、及び、3-ブロモプロピルトリクロロシランと4-カルボキシ-2', 2', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインとによる色素層5をこの順に有してなり、これらの積層面は固着剤6としてのエポキシ樹脂により覆われ、固着されている。ITO層3の一部には、リード線7が通電可能な状態で接続されており、このリード線7は、ガラス管8内に收容されている。

【0106】作製した光半導体電極と、対向電極として選択した白金電極とによる一对の電極を、該一对の電極を通電可能に接続する手段として用いるリード線により接続した。以上のようにして、一对の電極と該一对の電極を接続するリード線とからなる光電変換装置を作製し

た。この光電変換装置を実施例1の光電変換装置とした。

【0107】（光電流の測定）上述の光電変換装置を用いて光電流の測定を以下のようにして行った。即ち、図8に示すように、一対の電極、即ち、光半導体電極1及び対向電極9を電解質溶液11中に浸漬した。前記電解質溶液11は、蒸留した脱イオン水に対し、電解質として硫酸ナトリウムを0.1mol/l、ヨウ化カリウムを0.02mol/lの割合で添加してなる水溶液である。なお、図8に示すように、ここでは光電変換装置をポテンショスタットに構成し、更に飽和カロメル電極を比較電極10として使用した。

【0108】前記光半導体電極（修飾電極）の電位を0V（vs SCE）に保持して白色光（500Wのキセノンランプ、照度4000lux）を照射した時の光電流-時間応答曲線を図9（左側のデータ）に示した。なお、前記光半導体電極（修飾電極）として、色素を固定していない酸化チタンのみからなる半導体電極を用いたとき（後述の比較例1）の結果も図9（右側のデータ）に示した。

【0109】前記光半導体電極（修飾電極）の電位を0V（vs SCE）に保持して550nmの単色光（1mW/cm²）を照射した時の光電流-時間応答曲線を図10（左側のデータ）に示した。このデータから、修飾電極（光電極）に色素が固定されていると、色素が固定されていない場合（後述の比較例1）に比べて光電流が増加することが明らかである（図10の右側のデータ）。この際、前記光半導体電極（修飾電極）の表面からガスが発生するのが確認された。光を照射しなかった場合は、電極間のバイアス電圧を0Vにすると電流がほとんど流れないのに対し、光を照射した場合は、電極間のバイアス電圧を0Vにしても電流が観測された。これは、前記光半導体電極（修飾電極）を用いると外部バイアス電圧を印加しなくても水が光分解されることを示している。光半導体電極（修飾電極）の電位を0V（vs SCE）に保持して白色光（500Wのキセノンランプ、照度4000lux）を1時間連続で照射した後、光電流-時間応答曲線を測定した。その結果を表10に示した。

【0110】（実施例2）実施例1において、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V-8））をローダミン6G（前記化合物（VI-7））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例2の光電変換装置を作製した。実施例2の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0111】（実施例3）実施例1において、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V-8））をビス（2, 2'-

ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸）ルテニウム(II)ジチオシアナート（前記化合物（VII-7））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例3の光電変換装置を作製した。実施例3の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0112】（実施例4）実施例1において、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V-8））をビス（2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸）ルテニウム(II)ジクロリド（前記化合物（VIII-5））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例4の光電変換装置を作製した。実施例4の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0113】（実施例5）実施例1において、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V-8））を前記化合物（IX-1）のテトラ（n-ブチル）アンモニウム塩に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例5の光電変換装置を作製した。実施例5の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0114】（実施例6）実施例1において、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V-8））を（テトラカルボキシフタロシアニナト）コバルト(II)（前記化合物（X-9））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例6の光電変換装置を作製した。実施例6の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0115】（実施例7）実施例1において、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V-8））をmeso-ポルフィリン-4, 4', 4'', 4'''-テトラ安息香酸（前記化合物（XI-1））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例7の光電変換装置を作製した。実施例7の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0116】（実施例8）実施例1において、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V-8））を（4, 4', 4'', 4'''-テトラビリジル）-meso-ポルフィリン（前記化合物（XI-6））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例8の光電変換装置を作製した。実施例8の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行っ

た。その結果を表10に示した。

【0117】（実施例9）実施例1において、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレsein（前記化合物（V-8））を（N, N'-ビス（2-カルボキシエチル）ペリレンジイミド（前記化合物（XII-2））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例9の光電変換装置を作製した。実施例9の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0118】（実施例10）実施例1において、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレsein（前記化合物（V-8））に代えて4-アミノフルオレsein（V-20）を用いた外は、実施例1と同様にして光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例10の光電変換装置を作製した。なお、得られた光半導体電極（修飾電極）は、薄いピンク色を呈しており透明であった。この光半導体電極（修飾電極）の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、4-アミノフルオレseinのエタノール溶液とほぼ同じスペクトル形状であった。実施例10の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0119】（実施例11）実施例1において、3-ブロモプロピルトリクロロシランに代えて8-ブロモオクチルトリクロロシランを用いた外は、実施例1と同様にして光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例11の光電変換装置を作製した。実施例11の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0120】（実施例12）実施例1において、3-ブロモプロピルトリクロロシランに代えて3-クロロプロピルメチルジエトキシシランを用いた外は、実施例1と同様にして光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例12の光電変換装置を作製した。実施例12の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0121】（実施例13）実施例1において、3-ブロモプロピルトリクロロシランに代えて8-ブロモオクチルジメチルクロロシランを用いた外は、実施例1と同様にして光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例13の光電変換装置を作製した。実施例13の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0122】（実施例14）実施例1において、3-ブロモプロピルトリクロロシランに代えて3-ブロモプロピルトリクロロゲルマンを用いた外は、実施例1と同様にして光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例14の光電変換装置を作製した。実施例14の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行っ

た。その結果を表10に示した。

【0123】（比較例1）実施例1において、3-ブロモプロピルトリクロロシラン及び4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレseinを用いなかった外は、実施例1と同様にして修飾電極を作製し、比較例1の光電変換装置を作製した。比較例1の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0124】（比較例2）実施例1において、ITOガラス基板上に酸化チタン半導体膜を形成した後、3-ブロモプロピルトリクロロシランによる化学吸着処理を一切行わず、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレsein（前記化合物（V-8））のエタノール溶液（濃度： 10^{-3}mol/l ）にITO/酸化チタン複合材料を8時間浸漬した外は、実施例1と同様にして修飾電極を作製し、比較例2の光電変換装置を作製した。なお、比較例2の修飾電極の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、4-カルボキシ-2', 2', 5', 7'-テトラヨードフルオレseinのエタノール溶液とほぼ同じスペクトル形状であった。比較例2の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0125】（比較例3）実施例1において、ITOガラス基板上に酸化チタン半導体膜を形成した後、3-ブロモプロピルトリクロロシランに代えてγ-アミノプロピルトリエトキシシランを用いた外は、実施例1と同様にして修飾電極を作製し、比較例3の光電変換装置を作製した。比較例3の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0126】

【表10】

	初 期		白色光1時間照射後	
	白色光	550nm	白色光	550nm
実施例1	14.5 μA	1.2 μA	10.3 μA	1.0 μA
実施例2	6.1 μA	0.5 μA	4.7 μA	0.4 μA
実施例3	20.8 μA	2.3 μA	18.6 μA	2.0 μA
実施例4	11.9 μA	1.0 μA	10.1 μA	0.8 μA
実施例5	17.7 μA	1.5 μA	14.9 μA	1.3 μA
実施例6	3.9 μA	0.4 μA	3.3 μA	0.3 μA
実施例7	6.2 μA	0.4 μA	4.9 μA	0.3 μA
実施例8	4.8 μA	0.3 μA	3.4 μA	0.2 μA
実施例9	7.4 μA	0.7 μA	6.1 μA	0.6 μA
実施例10	12.5 μA	1.0 μA	9.0 μA	0.7 μA
実施例11	11.5 μA	1.0 μA	11.0 μA	0.7 μA
実施例12	8.5 μA	0.7 μA	8.0 μA	0.7 μA
実施例13	9.0 μA	0.5 μA	8.0 μA	0.6 μA
実施例14	10.5 μA	0.8 μA	9.0 μA	0.7 μA
比較例1	3.0 μA	0.0 μA	3.0 μA	0.0 μA
比較例2	16.4 μA	2.0 μA	4.0 μA	0.1 μA
比較例3	6.5 μA	0.5 μA	4.0 μA	0.1 μA

【0127】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決し、効率よく太陽光を吸収しエネルギー変換を行うことができ、光電変換効率、安定性、耐久性に優れ、製造が容易な光半導体電極、該光半導体電極を用いた光電変換方法、及び該光電変換方法を実施するのに好適な光電変換装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、半導体材料の表面に化学吸着膜が形成された状態の一例を説明するための概念拡大図である。

【図2】図2は、半導体材料の表面に化学吸着膜を介して色素が固定化された状態の一例を説明するための概念拡大図である。

【図3】図3は、半導体材料の表面に化学吸着膜を介して色素が固定化された状態の一例を説明するための概念拡大図である。

【図4】図4は、半導体材料としてのITO/酸化チタン複合材料の表面に3-ブロモプロピルトリクロロシランを結合させた後の該半導体材料の表面のX線光電子分光スペクトルを示すデータである。

【図5】図5は、3-ブロモプロピルトリクロロシランが結合した半導体材料としてのITO/酸化チタン複合材料の表面に、更に4-カルボキシー-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインを結合させた後の該半導体材料の表面のX線光電子分光スペクトルを示すデータである。

【図6】図6は、実施例1における修飾電極の紫外可視吸収スペクトルを示すデータである。

【図7】図7は、実施例1における修飾電極の断面概略

説明図である。

【図8】図8は、実施例1の光電気分解装置の概略説明図である。

【図9】図9は、左側のデータが実施例1における修飾電極に対する白色光照射時の電流-時間曲線を示したものであり、右側のデータが比較例1における修飾電極に対する白色光照射時の電流-時間曲線を示したものである。

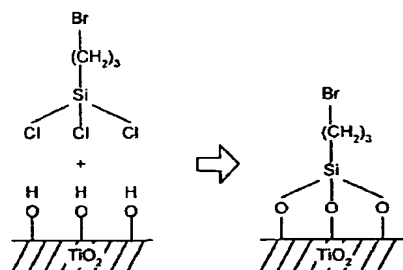
【図10】図10は、左側のデータが実施例1における修飾電極に対する単色光(550nm)照射時の電流-時間曲線を示したものであり、右側のデータが比較例1における修飾電極に対する単色光(550nm)照射時の電流-時間曲線を示したものである。

【図11】図11は、比較例2における修飾電極の紫外可視吸収スペクトルを示すデータである。

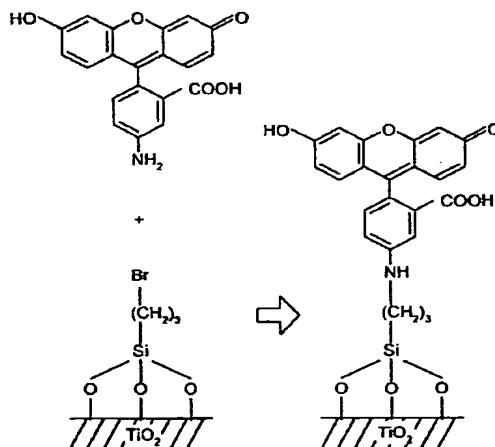
【符号の説明】

- 1 光半導体電極(修飾電極)
- 2 ガラス基材
- 3 ITO層
- 4 酸化チタン層
- 5 色素層
- 6 固着剤
- 7 リード線
- 8 ガラス管
- 9 対向電極
- 10 対照電極
- 11 電解質溶液
- 12 ポテンショスタット

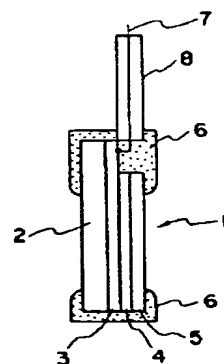
【図1】



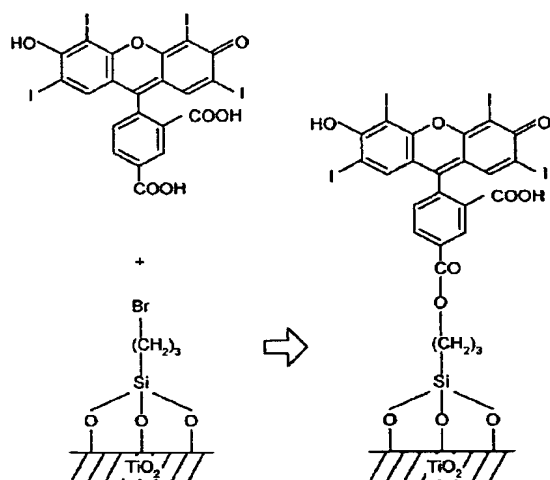
【図2】



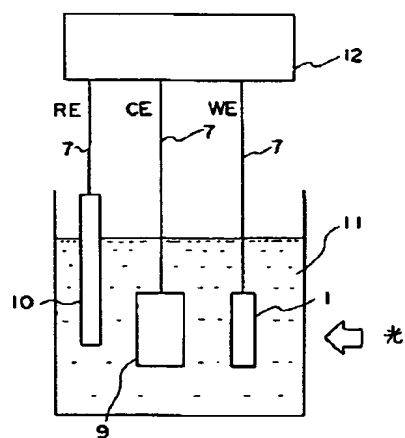
【図7】



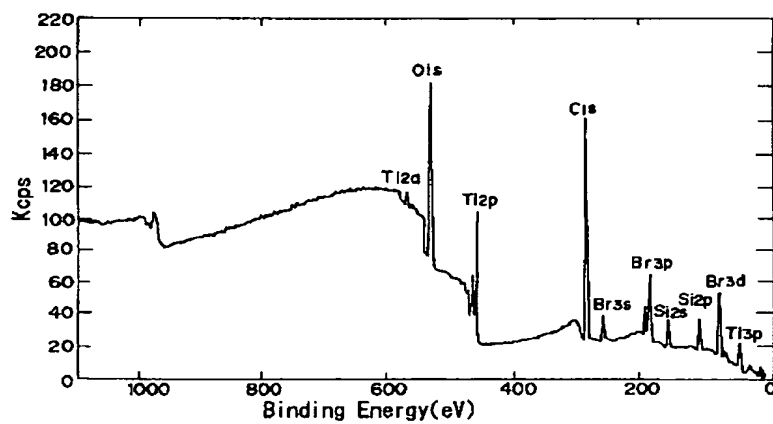
【図 3】



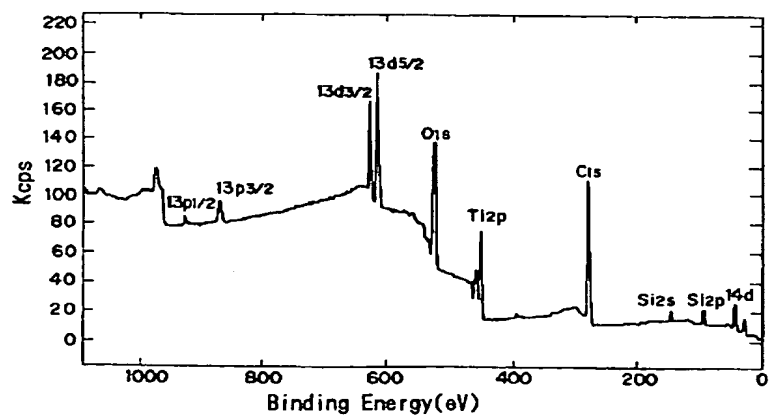
【図 8】



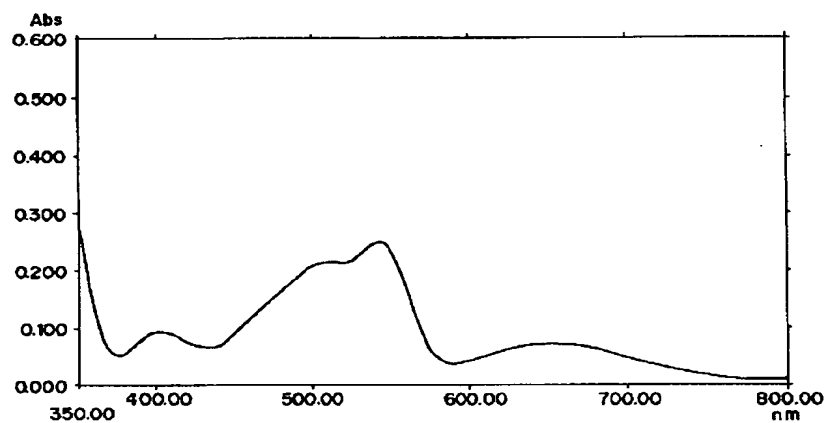
【図 4】



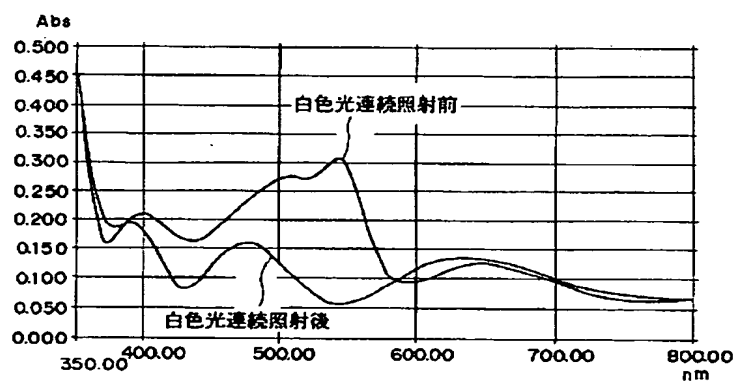
【図 5】



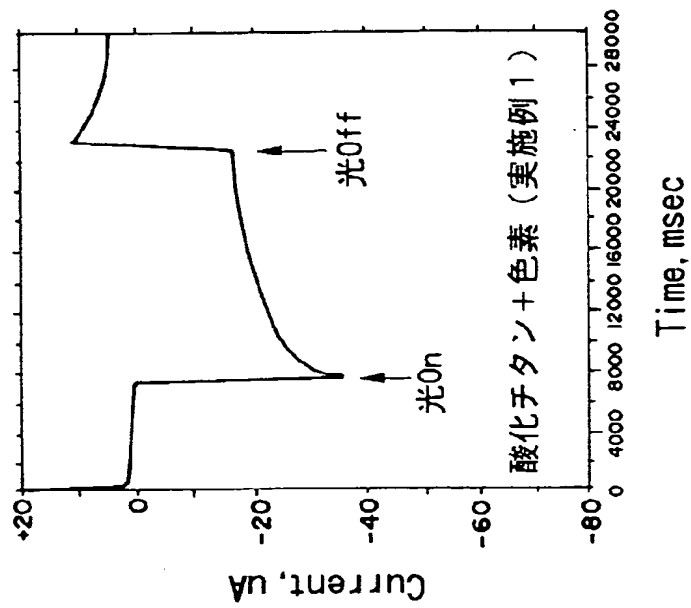
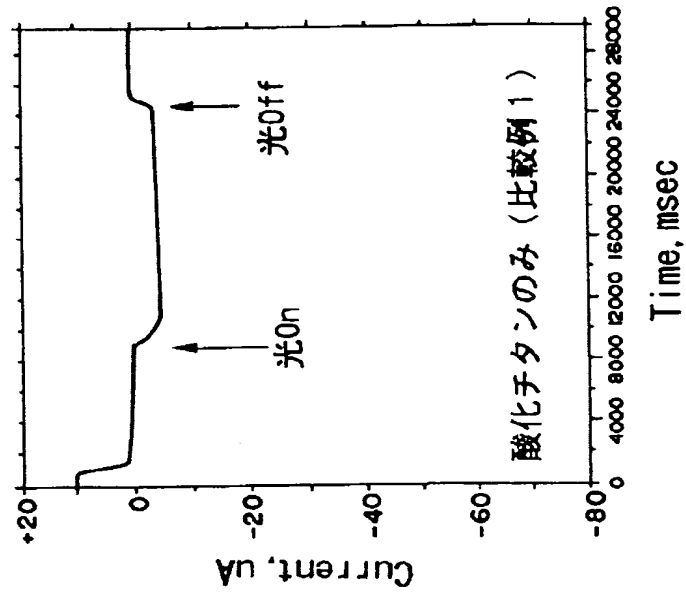
【図6】



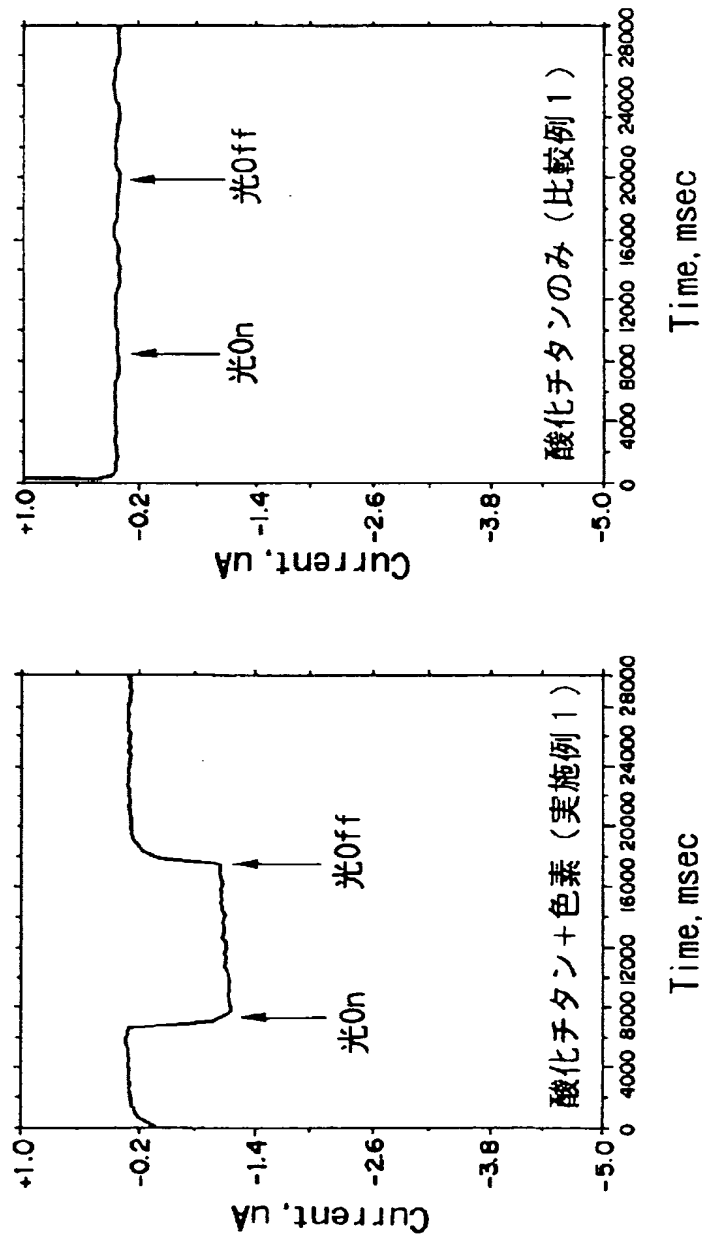
【図11】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 克洋
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内